

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 047 371
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81105380.0

51 Int. Cl.³: C 08 G 65/26, C 08 G 18/48

22 Anmeldetag: 10.07.81

30 Priorität: 14.08.80 DE 3030737

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.03.82
Patentblatt 82/11

72 Erfinder: Denni, Raymond, Dr., Erlenweg 19,
D-6706 Wachenheim (DE)
Erfinder: Marx, Matthias, Dr., Seebacher Strasse 49,
D-6702 Bad Duerkheim (DE)
Erfinder: Straehle, Wolfgang, Dr., Hirschgasse 20,
D-6900 Heidelberg (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

54 Verfahren zur Herstellung von hochaktivierten, hydroxygruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern.

57 Hochaktivierte Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxygruppen werden hergestellt durch Polymerisation von

a) gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an ein Startermolekül mit reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom zu Beginn der Reaktion,

b) gegebenenfalls Erhöhung der Katalysatormenge mit fortschreitender Polymerisation mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen.

c) gegebenenfalls zu Ende führen der Polymerisation und Nachpolymerisieren des erhaltenen rohen Polyetherols mit maximal 30% Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgewicht.

Die Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.

EP 0 047 371 A1

ACTORUM AG

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von hochaktivierten, hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 hochaktivierten Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit
einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von

- 10 a) gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an ein Startermolekül mit reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom zu Beginn der Reaktion,
- 15 b) gegebenenfalls Erhöhung der Katalysatormenge mit fortschreitender Polymerisation mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen
- 20 c) gegebenenfalls zu Ende führen der Polymerisation und d) Nachpolymerisieren des erhaltenen rohen Polyetherols mit maximal 30 % Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgewicht.

Die Herstellung von Polyoxyalkylenethern durch Polymeri-
25 sation von Alkylenoxiden, die sich an ein Startermolekül mit Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von basischen Katalysatoren addieren, ist bekannt. Als basische Katalysatoren werden üblicherweise Alkalihydroxide oder Alkoholate verwendet, die für Polyoxyalkylen-
30 ether mit Hydroxylzahlen bis 28 in Mengen bis maximal 0,06 Mol pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls eingesetzt werden. Man erhält Polyoxyalkylenether mit freien Hydroxylgruppen, von denen ein Teil aufgrund des basischen Reaktionsmediums endstän-
35 M/K1

7
dige Alkoholatgruppen trägt. Für die weitere Verwendung
der Polyoxyalkylenether, z.B. zum Herstellen von
Polyurethanen, ist es notwendig, die Alkoholatreste der
Polymerisate, beispielsweise durch Neutralisation mit
5 Säuren, in freie Hydroxylgruppen überzuführen.

Aktivierter Polyoxyalkylenether werden üblicherweise durch
Anlagerung von Ethylenoxid an Polyoxypropylenether oder
Polyoxyethylen-polyoxypropylenether hergestellt, wobei die
10 Oxyethylen- und Oxypropylengruppen in den Mischpolymerisa-
ten statistisch oder blockweise angeordnet sein können.
Hierbei wird die Reaktivität des Polyoxyalkylenethers
durch die Menge an polymerisiertem Ethylenoxid im Endblock
bestimmt. So besitzen beispielsweise typische Polyoxyalkyl-
15 enether für Polyurethan-Kaltformschaumstoffe mit einer
Hydroxylzahl von 35 und der Struktur Glycerin-polyoxypropy-
len-polyoxyethylen mit einem Gehalt an Ethylenethergruppen
im Endblock von 15 % ungefähr 75 % primäre Hydroxylgruppen
und mit einem Gehalt von 10 % ungefähr 64 % primäre Hydro-
20 xylgruppen.

Ein wegen der Reaktivität notwendiger hoher Gehalt an Oxy-
ethylengruppen im Polyoxyalkylenether kann die Schaumstoff-
eigenschaften störend beeinflussen. So neigen Polyurethan-
25 schaumstoffe aus Ethylenoxid reichen Polyoxyalkylenethern
zur Bildung von geschlossenen Schaumzellen. Ferner ver-
schlechtert sich das mechanische Eigenschaftsniveau in
Gegenwart von Feuchtigkeit, da die Schaumstoffe zu hydro-
phil sind.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin in
Polyoxyalkylenethern, insbesondere solchen mit einem
geringen Gehalt an Oxyethylengruppen, den Anteil an primä-
ren Hydroxylgruppen zu erhöhen ohne gleichzeitig den
35 Oxyethylenethergehalt nennenswert zu verändern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich durch eine Erhöhung der Konzentration an basischen Katalysatoren bei der Polymerisation bei gleichem Ethylenoxidgehalt der Anteil an primären Hydroxylgruppen im Polyoxyalkylenether beträchtlich erhöhen läßt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an mindestens ein Startermolekül mit mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in Gegenwart von basischen Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert,
- b) danach mit fortschreitender Polymerisation die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen,
- c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und
- d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß bei gleichem Gehalt an Oxyethylengruppen im Polymerisat im Vergleich zu üblichen Verfahren die Zahl an primären Hydroxygruppen um ungefähr 10 bis 25 % erhöht werden kann.

Es ist daher möglich hochaktivierte, hydroxylgruppenhaltige Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit kleinen Gehalten an hydrophilen Oxyethylengruppen herzustellen.

- 5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Stufe (a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid in Gegenwart von zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,10 bis 0,25 Mol basischem
- 10 Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert. Verwendet man zu Beginn der Polymerisation weniger als 0,01 Mol basischen Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls, so verläuft die Reaktion aufgrund
- 15 der geringen Katalysatorkonzentration zu langsam. Mengen von mehr als 0,25 Mol an basischem Katalysator pro Äquivalent reaktivem Wasserstoffatom bei Reaktionsbeginn führen ebenfalls zu einer Verlangsamung der Polymerisation, da die Alkylenoxide im Reaktionsmedium kaum mehr löslich
- 20 sind. Schwierigkeiten ergeben sich außerdem beim Mischen der Alkylenoxide mit dem Reaktionsmedium. Ferner steigt der Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im erhaltenen rohen Polyetherol sehr stark an.
- 25 Erst mit fortschreitender Polymerisation (b) und damit verbundener Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate verbessert sich die Mischbarkeit der Alkylenoxide mit dem Reaktionsmedium. In dieser Reaktionsphase, die nach einem Umsatz von ungefähr 20 % der zugeführten gegebenenfalls
- 30 substituierten Alkylenoxide, gegebenenfalls im Gemisch mit Ethylenoxid, beginnt kann die Katalysatormenge stufenweise oder in einem Schritt erhöht werden, so daß 0,10 bis 1,0 Mol, vorzugsweise 0,12 bis 0,3 Mol basischer Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom
- 35 des Startermoleküls im Reaktionsgemisch vorliegen. Hierbei

hat es sich als vorteilhaft erwiesen, pro Äquivalent
Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls
für den Hydroxylzahlbereich 200 bis 25 0,1 bis 1 Mol und
für den Hydroxylzahlbereich 24 bis 20 0,12 bis 1,0 Mol
5 basischen Katalysator einzusetzen. Erfolgt die Erhöhung
der Katalysatormenge stufenweise, so wird nach jeder
Katalysatorzugabe weiter polymerisiert (c), solange bis
ein Umsatz von 100 % erreicht ist. Es ist jedoch auch
möglich bis zu einem 100-prozentigen Umsatz zu polymerisie-
10 ren und dann die Katalysatormenge in einem Schritt zu
erhöhen.

Sofern eine Erhöhung der primären Hydroxylgruppen um weni-
ger als ungefähr 12 % gewünscht wird, hat es sich als vor-
15 teilhaft erwiesen, die Katalysatorkonzentration mit fort-
schreitender Polymerisation nicht zu erhöhen, sondern be-
reits zu Beginn der Polymerisation 0,10 bis 0,25 Mol, ins-
besondere 0,12 bis 0,18 Mol basischen Katalysator pro Äqui-
valent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Starter-
20 moleküles, einzusetzen.

Das erhaltene rohe Polyetherol wird danach in Gegenwart
der zugeführten Katalysatormenge von 0,10 bis 1,0 Mol basi-
ischem Katalysator pro reaktivem Wasserstoffatom mit maxi-
25 mal 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 25 Gewichtspro-
zent und insbesondere 3 bis 15 Gewichtsprozent Ethylen-
oxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols,
nachpolymerisiert. 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid ergeben
je nach Äquivalentgewicht des rohen Polyetherols, z.B. bei
30 Äquivalentgewichten von 300 bis 3000, Ethoxilierungsgrade
von 2 bis 20, wobei der Ethoxilierungsgrad definiert ist
als Quotient aus der Anzahl der endständigen Oxyethylein-
heiten und der Funktionalität des hydroxylgruppenhaltigen
Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethers.

35

Als zusätzlicher Vorteil zeigte sich hierbei, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren trotz der hohen Konzentration an basischen Katalysatoren der Gehalt an olefinisch ungesättigten Doppelbindungen im Polymerisat nahezu konstant bleibt, d.h., daß keine weitere Dehydratisierung auftritt bzw. keine Umlagerung des Propylenoxids in Allylalkohol stattfindet.

Im einzelnen werden die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether vorteilhafterweise wie folgt hergestellt:

Die hydroxylgruppenhaltigen Startermoleküle - werden aminogruppenhaltige Verbindungen verwendet, so wird zunächst an jedes Äquivalent reaktiven Wasserstoff katalysatorfrei mindestens ein Mol Alkylenoxid addiert und das erhaltene Additionsprodukt als Startermolekül eingesetzt - werden mit 0,01 bis 0,25 Mol mindestens eines basischen Katalysators pro Äquivalent Hydroxylgruppe partiell in die entsprechenden Alkolate übergeführt. Je nach verwendetem Katalysator wird danach gegebenenfalls gebildetes Wasser oder niedrig siedender Alkohol, zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck, abdestilliert und bei Temperaturen von 50° bis 150°C, vorzugsweise 80° bis 130°C, die gegebenenfalls mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas, beispielsweise Stickstoff, verdünnten gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid im Gewichtsverhältnis von 100 : 0 bis 60 : 40, vorzugsweise von 99,5 : 0,5 bis 80 : 20 in dem Maße wie sie abreagieren, beispielsweise in 4 bis 30 Stunden, vorzugsweise 6 bis 10 Stunden bei Atmosphärendruck oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck bei 1,1 bis 20 bar, vorzugsweise 1,1 bis 7 bar in das Reaktionsmedium eingetragen.

35

Nach einem Umsatz von ungefähr 20 % kann die Polymerisation gegebenenfalls zur Erhöhung der Katalysatorkonzentration unterbrochen werden. Da hierzu jedoch zunächst die nicht umgesetzten gegebenenfalls Ethylenoxid haltigen
5 gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide vorzugsweise unter vermindertem Druck abgetrennt werden und nach der Katalysatorzugabe gebildetes Wasser oder niedrigsiedender Alkohol abdestilliert werden muß bevor die Polymerisation fortgesetzt werden kann und sich dieser Vorgang bei der
10 stufenweisen Erhöhung der Katalysatormenge mehrfach, beispielsweise 2 bis 10fach wiederholen kann, hat es sich aus ekonomischen Gründen als vorteilhaft erwiesen, so daß diese Verfahrensweise bevorzugt angewandt wird, die Polymerisation zu Ende zu führen, d.h. bis zu einem Umsatz von
15 ungefähr 100 % zu polymerisieren bevor die Katalysatorkonzentration erhöht wird.

Nach dieser Verfahrensvariante wird nach Beendigung der Polymerisation ebenfalls das überschüssige gegebenenfalls
20 Ethylenoxid haltige gegebenenfalls substituierte Alkylenoxid bei Temperaturen von 100°C bis 150°C unter vermindertem Druck abdestilliert, in einem Schritt die Katalysatormenge erhöht, das erhaltene rohe Polyetherol partiell oder vollständig in das Alkoholat übergeführt und unter den
25 obengenannten Reaktionsbedingungen mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Polyetherolgemisch, nachpolymerisiert.

Die erfindungsgemäß hergestellten alkalihaltigen Polyoxalkylen-polyoxyethylenether werden nach Abdestillation des
30 überschüssigen Ethylenoxid mit anorganischen Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, sauer reagierenden Salzen, wie z.B. Kaliumhydrogenphosphat, organischen Säuren, wie z.B. Zitronensäure, Tartronsäure
35

u.a. oder Ionenaustauschern neutralisiert und nach bekannten Methoden gereinigt.

5 Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Ausgangsstoffen und basischen Katalysatoren ist folgendes auszuführen:

10 Geeignete gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette und Molekulargewichten von 44 bis 120, vorzugsweise 44 bis 72 im Sinne der Erfindung sind beispielsweise 1,2- und 2,3-Butylenoxid, gegebenenfalls an der Phenylgruppe substituierte Styroloxide, Cyclohexenoxid, und vorzugsweise 1,2-Propylenoxid. Zu der genannten Verbindungsklasse gehört auch
15 Ethylenoxid, das jedoch in der Beschreibung stets separat davon genannt wird. Zur Herstellung der rohen, zur Nachpolymerisation verwendbaren Polyetherole können die gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide einzeln, alternierend nacheinander, als Mischungen oder als Ethylenoxid
20 haltige Mischungen eingesetzt werden.

Als Startermoleküle kommen Verbindungen mit Molekulargewichten von 17 bis 8000, vorzugsweise von 18 bis 342 und mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in
25 Betracht. Vorzugsweise verwendet werden di- bis tetrafunktionelle Polyamine und di- bis octafunktionelle, vorzugsweise di- bis trifunktionelle Polyole. Im einzelnen seien beispielhaft genannt:

30 Ammoniak, Hydrazin, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und
35 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamine, 2,4- und 2,6-Tolu-

- ylendiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethane; Monoamine, wie Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, Butylamin, Benzylamin, Anilin, die Toluidine und Naphthylamine: Alkanolamine, wie Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Triethanolamin; Wasser, Monoalkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, n-Octanol, Dodecanol und 2-Ethyl-hexanol. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol, Glycerin, Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose.
- Gebräuchliche Katalysatoren sind Alkalialkoxide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie Natriummethylat, Natrium- und Kaliummethylat, Kaliumisopropylat und Natriumbutylat, Erdalkalihydroxide, wie z.B. Calciumhydroxid und vorzugsweise Alkalihydroxide, wie Lithium- und insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether besitzen Hydroxylzahlen von 200 bis 20, vorzugsweise 80 bis 25 und Funktionalitäten von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3. Sie besitzen durchschnittlich 10 bis 25 % absolut mehr primäre Hydroxylgruppen als nach bekannten Verfahren erhaltene Polyalkylenether-polyole.

Die Produkte eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.

Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele A bis C

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

- 5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylen-
ether werden nach einem 4 Stufenverfahren hergestellt,
wobei sich die Oxalkylierung jedoch je nach den techni-
schen Gegebenheiten gegebenenfalls in noch mehr Reaktions-
10 stufen unterteilen läßt. Bei der beschriebenen Verfahrens-
variante werden die gegebenenfalls substituierten Alkylen-
oxide oder Gemische mit Ethylenoxid mit zu Beginn der
Reaktion ungefähr 0,06 Mol Kaliumhydroxid pro Äquivalent
reaktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymeri-
15 siert. Nach einem Umsatz von 100 % wird die Katalysatorkon-
zentration in einem Schritt mit unterschiedlichen Kataly-
satormengen erhöht und mit Ethylenoxid nachpolymerisiert.

1. Stufe:

- Das Startermolekül wird im Reaktor vorgelegt und mit einer
20 45 gewichtsprozentigen wäßrigen Kaliumhydroxidlösung
gemischt. Zur Bildung des Alkoholats wird die Mischung
unter vermindertem Druck und Abdestillieren von Wasser
1,5 Stunden auf 130°C erwärmt.

25 2. Stufe:

- Das Propylenoxid oder eine Mischung aus Propylenoxid und
Ethylenoxid wird bei einer Temperatur von 105°C in einer
solchen Menge zugeführt, daß ein Druck von maximal 7 bar
nicht überschritten wird. Nach Beendigung der Alkylenoxid-
30 zugabe und einer Nachreaktion von 4 bis 5 Stunden wird die
Reaktionsmischung zur Abtrennung des Restmonomeren ge-
strippt.

3. Stufe:

Die Reaktionsmischung wird mit zusätzlichem Katalysator
gemischt und zur Abtrennung des bei der Alkoholatbildung
entstehenden Reaktionswassers solange unter vermindertem
5 Druck auf 120°C erwärmt bis kein Wasser mehr abdestil-
liert.

4. Stufe:

Das Ethylenoxid wird analog der 2. Stufe bei 105°C und
10 einem maximalen Druck von 5 bar zudosiert. Nach Abreaktion
des Ethylenoxids wird die Reaktionsmischung zur Entfernung
der Restmonomeren unter vermindertem Druck gestrippt und
nach bekannten Methoden aufgearbeitet.

15 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie
die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen
Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 1
zusammengefaßt.

20

25

30

35

Tabelle 1

Ausgangskomponenten	1	2	3	4	A	5	6	7	B	8	0
Beispiele Vergleichsbeispiele Reaktionsbedingungen											
1. Stufe: Starter: Glycerin	[g] 92,09	64,5	64,5	2138,13	64,5	103,3	103,3	103,3	103,3	-	-
Propylenglykol	[g] -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	223,82
45 gew.-%ige wäßrige KOH	[g] 23,1	16,3	16,3	36,15	16,3	23,0	23,0	23,0	23,0	26,8	26,8
KOH/reaktive H-Atome	[Mol] 0,061	0,062	0,062	0,062	0,062	0,054	0,054	0,054	0,054	0,036	0,036
2. Stufe: Propylenoxid	[g] 4650	3255	2279	6975	3255	4977	2986	4977	4977	5198	5198
Ethylenoxid	[g] -	-	976	-	-	-	1991	-	-	-	-
max. Druck	[bar] 7	6	6,5	7	6	6,5	6,0	6,5	6,5	6,0	6,0
Hydroxylzahl	39	38,3	38,5	39	38,8	40,5	41,0	40,9	40,5	68,2	68,2
primäre Hydroxylgruppen	[%] 0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3. Stufe: 45 gew.-%ige wäßrige KOH	[g] 22,4	22,5	78,54	336,6	-	19,3	67,02	393,74	-	180,5	-
KOH/reaktive H-Atome	[Mol] 0,06	0,085	0,3	0,9	-	0,046	0,16	0,94	-	0,246	-
4. Stufe: Ethylenoxid	[g] 516	362	362	775	362	810	810	810	810	577	577
max. Druck	[bar] 4	4,5	4,5	4,5	5,0	5,0	4,0	4,0	5,0	4,0	4,0
hydroxylgruppenhaltige Polyoxyalkylenpolyoxyethylenether:											
Hydroxylzahl	35,5	35,3	35,5	35,7	35,8	36	35,5	36	34,8	61,0	61,7
primäre Hydroxylgruppen	[%] 70	75	80	89	64	80	90	>95	76	66,4	50,0
ungesättigte Anteile	[gew.-%] 0,06	0,061	0,059	0,06	0,059	0,059	0,058	0,058	0,06	0,039	0,04
Säurezahl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Wassergehalt	[gew.-%] 0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03

Beispiele 9 bis 10 und Vergleichsbeispiel D

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

- 5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylen-
ether werden nach einem 3-Stufenverfahren hergestellt,
wobei sich jedoch die Oxalkylierung je nach den techni-
schen Gegebenheiten gegebenenfalls in noch mehr Reak-
tionsstufen unterteilen läßt. Bei der beschriebenen Verfah-
10 rensvariante wird die gesamte Katalysatormenge (bis zu
0,25 Mol pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoff-
atom des Startermoleküls) zu Beginn der Polymerisation
hinzugefügt. Nach 100 %igem Umsatz wird ohne weitere
Katalysatorzugabe mit Ethylenoxid nachpolymerisiert.

15

1. Stufe:

- Glycerin als Startermolekül wird im Reaktor vorgelegt und
mit der gesamten Menge einer wässrigen Kaliumhydroxid-
lösung gemischt. Diese Mischung wird zur Entfernung des
20 bei der Alkoholatbildung entstehenden Wasser 2 Stunden
unter vermindertem Druck auf 130°C erhitzt. Sofern ein
Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether mit einer niedrigen
Funktionalität gewünscht wird, kann das gebildete Wasser
im Reaktionsgemisch verbleiben.

25

2. Stufe:

- Das Propylenoxid oder eine Mischung aus Propylen- und
Ethylenoxid wird bei einer Temperatur von 105°C und einem
maximalen Druck von 7 bar zugeführt. Nach Beendigung der
30 Alkylenoxidzugabe und einer Nachreaktion von ungefähr 1,5
bis 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung der
Restmonomeren gestrippt.

35

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z. 0050/034606

3. Stufe:

Das Ethylenoxid wird bei 105°C und einem maximalen Druck von 5 bar zudosiert. Nach Abreaktion wird das nicht umgesetzte Ethylenoxid unter vermindertem Druck abdestilliert und die Reaktionsmischung nach bekannten Methoden neutralisiert und gereinigt.

Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen Polyoxypropylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

0047371

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

O.Z. 0050/034606

Tabelle 2

	Ausgangskom- ponente	Beispiele Vergleichs- beispiel Reaktionsbedingungen	9	10	D
5					
	1. Stufe: Starter: Glycerin [g]		92,09	103,3	92,09
	45 gew.%ige wäßrige KOH [g]		43,4	83,9	23
	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,11	0,2	0,06
10					
	2. Stufe: Propylenoxid [g]		4445	4977	4445
	maximaler Druck [bar]		7	6,5	7
	Hydroxylzahl		40,3	42	40,5
	primäre Hydroxylgruppen [%]		0	0	0
15					
	3. Stufe: Ethylenoxid [g]		723	810	723
	maximaler Druck [bar]		4	3,5	5
20	hydroxylgruppenhaltige Poly- oxypropylen-polyoxyethylen- ether				
	Hydroxylzahl		35,9	37	35,6
	primäre Hydroxylgruppen [%]		80	84	73
	ungesättigte Anteile [Gew.%]		0,063	0,066	0,057
	Säurezahl		0,01	0,01	0,01
25	Wassergehalt [Gew.%]		0,01	0,01	0,01

35

Beispiele 11 bis 12 und Vergleichsbeispiel E

Allgemeine Herstellungsvorschrift

- 5 Die hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylenpolyoxyethylen-
ether werden nach einem Vielstufenverfahren hergestellt.
Die Anzahl der Stufen hängt unter anderem davon ab in
wieviel Teilmengen die Katalysatormenge unterteilt und der
Reaktionsmischung einverleibt wird. Die letzte Katalysator-
10 zugabe erfolgt vorzugsweise unmittelbar vor der Nachpoly-
merisation mit Ethylenoxid, d.h. nach 100 %igem Umsatz der
gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide oder Mischungen
aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxide und Ethylen-
oxid.
- 15 Die Herstellung des Alkoholats in der 1. Stufe erfolgt
analog den Angaben der Beispiele 1 bis 8. Nach jeder
Katalysatorzugabe wird das Wasser unter vermindertem Druck
bei 130°C in 2 Stunden abgetrennt.
- 20 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie
die Kenndaten der erhaltenen Polyoxypropylen-polyoxyethy-
lenether sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

25

30

35

0047371

Tabelle 3

5	Ausgangskom- ponenten Reaktionsbedingungen	Beispiele Vergleichsbei- spiel	11	12	E
10	1. Stufe: Starter: Propylen- glykol [g]		76,1	76,1	76,1
	45 gew.%ige wässrige KOH [g]		17,4	17,4	17,4
	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,07	0,07	0,07
15	2. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	1195	1195
	Hydroxylzahl		102	101	103
	3. Stufe: 45 gew.%ige wäßrige KOH [g]		20,7	10,35	-
20	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,083	0,041	-
	4. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	600	1195
	Ethylenoxid [g]		-	595	-
25	Hydroxylzahl		54	52	53
	5. Stufe: 45 gew.%ige wäßrige KOH [g]		-	10,35	-
	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		-	0,041	-
30	6. Stufe: Propylenoxid [g]		1195	1195	1195
	7. Stufe: 45 gew.%ige wäßrige KOH [g]		10,35	10,35	-
	KOH/reaktive H-Atome [Mol]		0,041	0,041	-
35	Hydroxylzahl		36,2	34,2	35
	primärer Hydroxylgruppen [%]		0	0	0
	8. Stufe: Ethylenoxid [g]		920	920	920
35	maximaler Druck [bar]		4,5	4,0	5,0
	hydroxylgruppenhaltige Poly- oxypropylen-polyoxyethylen- ether				
	Hydroxylzahl		28,5	27,5	28
35	primäre Hydroxylgruppen [%]		>95	>95	81
	Jodzahl		1,55	1,51	1,35
	ungesättigte Anteile [Gew.%]		0,055	0,050	0,057
35	Säurezahl		0,01	0,01	0,01
	Wassergehalt [Gew.%]		0,03	0,02	0,02

M

Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel F

Man verfährt analog den Angaben der Beispiele 1 bis 8.

- 5 Die verwendeten Ausgangskomponenten und deren Mengen sowie die Kenndaten der erhaltenen hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenether sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

Tabelle 4

	Ausgangskomponenten	Beispiel 13	Vergleichs- beispiel F
5	Reaktionsbedingungen		
	1. Stufe: Starter:		
	Propylenglykol [g]	76,09	76,09
	45 gew.%ige KOH [g]	9,5	9,5
10	KOH/reaktive H-Atome [Mol]	0,038	0,038
	2. Stufe: Propylenoxid [g]	1690	1690
	max. Druck [bar]	5,4	5,5
	Hydroxylzahl	63	64
	3. Stufe: 45 gew.%ige wäßrige KOH [g]	63,3	-
15	KOH/reaktive H-Atome [Mol]	0,25	-
	4. Stufe: Ethylenoxid [g]	370	371
	Ethoxilierungsgrad (unter Berücksichtigung der unge- sättigten Anteile)	4,25	4,25
20	max. Druck [bar]	4,0	3,8
	hydroxylgruppenhaltige Polyoxyalkylenpolyoxy- ethylenether:		
	Hydroxylzahl	52	52,5
	primäre Hydroxylgruppen [%]	87	70
25	ungesättigte Anteile [Gew.%]	0,02	0,02
	Säurezahl	< 0,01	< 0,01
	Wassergehalt [Gew.%]	0,02	0,03

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyoxyalkylen-polyoxyethylenethern mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen durch Polymerisation von gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid an mindestens ein Startermolekül mit mindestens einem Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatom in Gegenwart von basischen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert,
- b) danach mit fortschreitender Polymerisation die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1,0 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen,
- c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und
- d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit zu Beginn der

- Reaktion 0,01 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls bis zu einem Umsatz von ungefähr 20 bis 100 % polymerisiert
- 5 b) danach die Katalysatormenge gegebenenfalls erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent Zerewitinoff aktives Wasserstoffatom des Startermoleküls 0,10 bis 1 Mol basischer Katalysator im Reaktionsgemisch vorliegen
- 10 c) gegebenenfalls zu Ende polymerisiert und
d) das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
gegebenenfalls substituierte Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenenfalls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid mit 0,10 bis 0,25 Mol basischem Katalysator pro Äquivalent Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermoleküls polymerisiert und
20 ohne zusätzliche Erhöhung der Katalysatormenge das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem Umsatz von ungefähr 20 % die Katalysatormenge stufenweise oder in einem Schritt erhöht, gegebenfalls zu Ende polymerisiert und das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.
- 30

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man bis zu einem Umsatz von ungefähr 100 % poly-
merisiert, die nicht umgesetzten gegebenenfalls sub-
stituierten Alkylenoxide oder Mischungen aus gegebenen-
falls substituierten Alkylenoxiden und Ethylenoxid
abtrennt,
danach die Katalysatormenge gegebenenfalls in einem
Schritt erhöht mit der Maßgabe, daß pro Äquivalent
Zerewitinoff aktivem Wasserstoffatom des Startermole-
küls 0,10 bis 1 Mol basischer Katalysator vorliegen
und
das erhaltene rohe Polyetherol mit maximal 30 Gewichts-
prozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht des rohen
Polyetherols, nachpolymerisiert.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die erhaltenen Polyetherole mit 3 bis 15 Ge-
wichtsprozent Ethylenoxid, bezogen auf das Gewicht
des rohen Polyetherols, nachpolymerisiert.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Startermoleküle 2 bis 8 Zerewitinoff aktive
Wasserstoffatome gebunden enthalten.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als basische Katalysatoren Alkalihydroxide ver-
wendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß als Alkalihydroxide Natrium- oder Kaliumhydroxid
verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als gegebenenfalls substituiertes Alkylenoxid
1,2-Propylenoxid verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0047371

EP 81 10 5380

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	<u>DE - A - 1 569 055</u> (JEFFERSON) * Ansprüche; Seite 9, Absatz 1 *	1-10	C 08 G 65/26 18/48
	--		
	<u>FR - A - 1 413 774</u> (I.C.I.) * Zusammenfassung *	1-10	
	--		
	<u>CH - A - 361 135</u> (WYANDOTTE) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 37-40 *	1-10	
	--		
	<u>US - A - 4 273 913</u> (L.L. WOOD) * Ansprüche *	1	C 08 G 65/26 65/28 18/48

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	04-12-1981	DERAEDT	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.